

NOTA BREVE

DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL DE
MONOCRISTALES: EL PROBLEMA DE LA FASE

M. L. Zambrano C*, R. Ochoa B*, J. Valderrama-N**, R. Moreno-Fuquen*.

*Departamento de Química. **Departamento de Física, Universidad del Valle. A.A. 25360, Cali, Colombia.

Keywords: Monocrystal; structure determination; phase problem; direct method.

RESUMEN

Se presenta un estudio cualitativo del Método Directo de H. Hauptman para resolver el problema de la fase en análisis estructurales de monocristales. Se analiza con algún detalle el caso de invariantes estructurales de tripletes.

ABSTRACT

A qualitative analysis of the Direct Method introduced by H. Hauptman to solve the phase problem in single crystals X-ray studies is presented. The structural invariant for the case of a triplet is analyzed.

INTRODUCCIÓN

La información experimental que ofrece un cristal al difractar un haz de rayos X (o neutrones) sólo aporta valores de intensidades pues la otra componente fundamental del haz, la fase, se pierde por limitaciones intrínsecas del sistema de detección. La pérdida de la fase en estudios estructurales constituye un problema central en esta técnica y sólo fue superado gracias al Método Directo propuesto por H. Hauptman en 1950. El Método Directo permite, a través de un tratamiento matemático denso, rescatar la información sobre la fase a partir de las magnitudes de las

intensidades de los rayos difractados. Esta es su esencia. El Método Directo designa a los vectores de la red recíproca como variables aleatorias, y luego establece una combinación lineal de fases que no dependen de la estructura -invariantes estructurales- las cuales constituyen también variables aleatorias. Estas invariantes se calculan en una aproximación probabilística para derivar de ellas el valor de las fases desconocidas. Esta es su estrategia general. Los cálculos matemáticos implícitos en el Método Directo exceden en dificultad a los procedimientos matemáticos estándares que se presentan en el manejo de problemas de análisis de estructuras. Por esta razón en la gran mayoría de textos (1,2) sobre rayos X, tan sólo se menciona la existencia de este método en forma tangencial. El tema es restringido aún entre especialistas.

En el presente artículo se ofrece una descripción cualitativa de las principales características del Método Directo, mostrando su aplicación al caso más sencillo: cálculo de invariantes estructurales de tripletes. Se ofrece paralelamente una selección bibliográfica que permita al interesado involucrarse en el tema en forma expedita.

La terminología y procedimientos principales del Método Directo se presentan en una secuencia sencilla, en un esfuerzo por hacer este tema más accesible e involucrarlo en las discusiones generales sobre estudios estructurales.

1. Problema de la fase.

Cuando los rayos X son dispersados por los electrones de los átomos, es importante considerar la función de densidad electrónica $\rho_{(r)}$ asociada a cada átomo. La disposición geométrica de los cristales implica una periodicidad de $\rho_{(r)}$. Es evidente que la periodicidad es también una característica de la densidad electrónica, por tanto $\rho_{(r)}$ puede expresarse por medio de una serie de Fourier

$$\rho_{(r)} = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{H}}^N F_{\mathbf{H}} \exp(-2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1)$$

En donde,

V - volumen de la celda unitaria

\mathbf{H} - vector de red recíproca

$F_{\mathbf{H}}$ - factor de estructura

\mathbf{r}_j - vector de posición del átomo j

N - número de átomos en la celda unitaria

La relación entre el factor de estructura y la densidad electrónica viene dada por

$$F_H = \int_V \rho_{(r)} \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) dV \quad (2)$$

Cada F_H es un número complejo que se expresa en forma polar como

$$F_H = |F_H| \exp(i\Phi_H^*) \quad (3)$$

La amplitud y la fase de cada haz difractado constituyen sus elementos más importantes.

La amplitud o la intensidad de una reflexión permiten obtener directamente la magnitud del factor de estructura complejo $|F_H|$; sin embargo las fases Φ_H^* que determinan la densidad electrónica $\rho_{(r)}$ se pierden en el experimento de difracción. Lo anterior constituye el problema más importante de la cristalografía de monocristales.

H. Hauptman (3) aborda el problema de la fase considerando en lugar del cristal real, al cual está asociada una densidad electrónica continua $\rho_{(r)}$, un cristal ideal constituido por N partículas de átomos discretos no vibrantes, y reemplazando el factor de estructura F_H por el factor de estructura normalizado (4,5) E_H dado como

$$E_H = |E_H| \exp(i\Phi_H^*) \quad (4)$$

$$E_H = \frac{1}{\sigma_n^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (5)$$

Siendo $\sigma_n = \sum_{j=1}^N f_j^n$, en donde $n = 1, 2, 3$ (6)

f es el factor de dispersión atómico. Para ángulos de difracción iguales a cero f es igual a Z , el número atómico correspondiente.

En la práctica la magnitud de $|E_H|$ se obtiene de los valores de intensidad observada $|F_H|$.

La solución al problema de la fase se puede ahora visualizar, cambiando la ecuación (5) por

$$|E_H| = \frac{1}{\sigma_n^{1/2}} \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \right| \quad (7)$$

En esta ecuación los valores $|E_{H'}|$ se obtienen a partir de las reflexiones medidas experimentalmente y se consideran por tanto conocidos. Las magnitudes desconocidas en (7) están representadas por las coordenadas de posición \vec{r}_j de cada uno de los N átomos de la celda unitaria, si ellas se determinan la estructura del sistema quedaría en principio resuelta.

El número de incógnitas es por tanto $3N$. El número de reflexiones H' que en la práctica se observa en un experimento de rayos X usualmente es mayor que el número de incógnitas $3N$, por lo tanto el número de ecuaciones implicadas en (7) es mayor que el número de incógnitas y este sistema de ecuaciones resulta sobredeterminado. De esta forma el problema de la fase, expresado en estos términos resulta, en principio, resuelto (4,6,7).

2. El Método Directo.

La determinación de los vectores de posición \vec{r}_j derivados de la ecuación (7) no permite resolver en forma unívoca una estructura determinada. En efecto, los valores de $|E_{H'}|$ son funciones exclusivas de la estructura, pero los valores de \vec{r}_j dependen de la estructura, y de la definición de un origen determinado. Es imperativo por tanto, precisar un origen para con base en él, definir el valor de los vectores \vec{r}_j . El problema del origen puede sin embargo soslayarse calculando los factores de estructura con base en la ecuación (4). Si bien es cierto, la fase Φ_H asociada a la reflexión H depende de la estructura y obviamente de un origen, es posible sin embargo calcular combinaciones lineales de fases (3,7,8) (Invariantes de Estructura), que resultan independientes de un origen determinado y derivar de allí el valor de las fases deseadas.

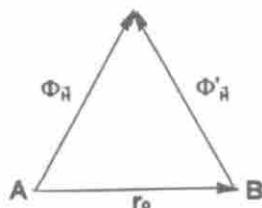
Los invariantes de estructura se calculan con base en los valores de $|E_{H'}|$, de forma que una vez más, el problema de la fase posee una solución adecuada.

2.1 Invariantes de estructura.

Si el origen de coordenadas se traslada a un nuevo punto cuyo vector de posición sea \vec{r}_0 con respecto al origen inicial, (fig. 1), entonces la fase Φ_H del factor de estructura normalizado E_H con relación al origen inicial, se reemplaza por un nuevo valor Φ_H' que resulta ser, de acuerdo a (5)

$$\Phi_H' = \Phi_H - 2\pi H \cdot \vec{r}_0 \quad (8)$$

Siempre que el producto $H \cdot \vec{r}_0$ sea un número entero entonces, $\Phi_H' = \Phi_H$ es decir la fase Φ_H no dependerá del origen y por tanto se le considerará como una cantidad invariante.



A- origen inicial, B- nuevo origen

Figura 1. Determinación de una invariante de estructura.

Si se aplica la expresión (8) a tres fases, Φ_H^* , Φ_K^* , Φ_L^* , se tendrá que la suma de ellas $\Psi_3 = \Phi_H^* + \Phi_K^* + \Phi_L^*$ se expresa en términos del nuevo origen como

$$\Psi'_3 = \Phi_H^* + \Phi_K^* + \Phi_L^*$$

y de acuerdo a (8)

$$\Psi'_3 = \Psi_3 - 2\pi(\vec{H} + \vec{K} + \vec{L})\vec{r}_0 \quad (9)$$

Se tiene entonces que $\Psi'_3 = \Psi_3$ (Ψ_3 es por tanto una invariante estructural), si de acuerdo a (9)

$$(\vec{H} + \vec{K} + \vec{L}) = 0 \quad (10)$$

De la misma forma la combinación lineal de cuatro fases $\Psi_3 = \Phi_H^* + \Phi_K^* + \Phi_L^* + \Phi_M^*$ es una invariante estructural si

$$(\vec{H} + \vec{K} + \vec{L} + \vec{M}) = 0 \quad (11)$$

Por este procedimiento, se definen las magnitudes Ψ (combinaciones lineales de fase) como invariantes estructurales pues su valor, definido por la estructura, no depende de la escogencia del origen.

2.2 Semiinvariantes de estructura.

Para algunos grupos espaciales particulares, el origen de coordenada no puede ser arbitrario sino que está restringido por factores de simetría inherentes a los grupos. En tales casos es posible también derivar combinaciones lineales de fases que resulten independientes de los orígenes permitidos, estas combinaciones se denominan semiinvariantes estructurales (3,8,9).

Una fase sencilla $\Phi_{\vec{H}}^+$ será una semiinvariante estructural, si de acuerdo a (8) el producto $\vec{H} \cdot \vec{r}_0$ es un número entero. Pero en este caso \vec{r}_0 estará restringido por la simetría del cristal. Para el grupo espacial $P\bar{1}$ existen ocho orígenes permitidos: (0,0,0) (1/2,0,0), (0,1/2,0), (0,0,1/2), (1/2,1/2,0), (1/2,0,1/2), (0,1/2,1/2) y (1/2,1/2,1/2) (11). Por lo tanto $\Phi_{\vec{H}}^+$ es una semiinvariante de estructura en $P\bar{1}$, si las tres componentes de \vec{H} son números pares enteros. En el grupo espacial P4 los orígenes permitidos de \vec{H} son (0,0,Z), (1/2,1/2,Z), Z es arbitrario. $\Phi_{\vec{H}}^+$ será una semiinvariante estructural si $(\vec{h}+\vec{k})$ es un número par y l es cero.

La combinación lineal de dos fases $\Psi_2 = \Phi_{\vec{H}}^+ + \Phi_{\vec{K}}^+$, partiendo del análisis de la ecuación (9), será una semiinvariante estructural en $P\bar{1}$ sólo si los tres componentes de $\vec{H} + \vec{K}$ son números pares enteros. En el grupo espacial P4 se da la semiinvariante estructural si $(h_1 + k_1) + (h_2 + k_2)$ es un número par y $(l_1 + l_2) = 0$.

El mismo análisis se aplica a todos los grupos espaciales existentes y obviamente es fácilmente asimilable a combinaciones de tres fases Ψ_3 o de ordenes superiores.

Toda estructura invariante constituye también una estructura semiinvariante. Las posibles invariantes y semiinvariantes estructurales para los 230 grupos espaciales disponibles han sido calculadas y se encuentran en la literatura (11,12).

2.3 Principio de la vecindad.

Cualquier punto de interferencia constructiva que se obtenga en un espectro de rayos X contiene información de todo el cristal dispersor. Es lógico suponer que la contribución sobre este punto no puede ser la misma por parte de cada uno de los puntos que definen el espacio real y que debe existir cierta distribución que otorgue prioridades en este sentido. Esta distribución, resulta en efecto ser una gaussiana.

Un análisis similar es tomado por Hauptman (13,14) para definir el principio de la vecindad (8,10). De acuerdo a este principio el valor de cualquier invariante o semiinvariante Ψ está definido por un pequeño grupo de valores $|E|$ que se denomina vecindad de Ψ , y es relativamente independiente del resto de valores $|E|$ disponibles. Toda invariante o semiinvariante posee una o más vecindades, o sea grupo de valores de $|E|$ que permiten calcular su mejor valor.

Para el caso de una invariante o semiinvariante de tres fases Ψ_3 , su primera vecindad está definida por tres magnitudes $|E_{\vec{H}}|$, $|E_{\vec{K}}|$, $|E_{\vec{L}}|$, para una semiinvariante Ψ_4 su primera vecindad está dada por cuatro

magnitudes $|E_H^+|$, $|E_K^+|$, $|E_L^+|$, $|E_M^+|$, y una segunda vecindad por siete magnitudes, las anteriores más $|E_{H+K}^+|$, $|E_{K+L}^+|$, $|E_{L+H}^+|$. En la actualidad las vecindades de todas las invariantes y semiinvariantes de estructura están definidas (6).

3. La estrategia del Método Directo.

Lo expuesto anteriormente resalta la importancia de las invariantes de estructura. Una vez identificadas las invariantes (o semiinvariantes, dada la simetría del cristal) y asumiendo que un conjunto seleccionado de intensidades está disponible a partir de los patrones de difracción, el cálculo de las fases respectivas se realiza a partir de un estimativo probabilístico de las invariantes de estructura. De esta forma las invariantes de estructura sirven de puente para correlacionar los valores de $|E_H^+|$ disponibles y los valores Φ_H^+ de las fases desconocidas.

El desarrollo de técnicas matemáticas basadas en criterios probabilísticos para calcular los valores de las invariantes de estructura es tal vez el aporte más importante que realiza H. Hauptman (15) al desarrollo de estudios estructurales.

Las distribuciones probabilísticas en estudios de rayos X fueron introducidas por A. J. C. Wilson (16) en 1949. El concepto de probabilidad conjunta y su importancia en la determinación de fases fue desarrollado por Hauptman y Karle (12). En esta aproximación y en desarrollos posteriores sobre el Método Directo, la estructura del cristal se considera fija y se asume que los vectores H , K , L ... de la red recíproca son variantes primitivas aleatorias distribuidas uniformemente en un espacio denominado recíproco. De esta forma una invariante (o semiinvariante) de estructura como función de estas variables primitivas H , K , L ... es también una variable aleatoria y su probabilidad condicional, dado un conjunto apropiado de magnitudes de factores de estructura, puede calcularse.

Se establece así un estimativo probabilístico de las invariantes o semiinvariantes de estructura en términos de valores apropiados de las magnitudes de factores de estructura.

4. Análisis de un triplete.

Consideremos una invariante estructural de tres fases denominada triplete. Esta invariante Ψ_3 está definida como

$$\Psi_3 = \Phi_H^+ + \Phi_K^+ + \Phi_L^+ \quad (12)$$

Donde Φ_H^+ , Φ_K^+ , Φ_L^+ representan las fases de los factores de estructura normalizados, E_H^+ , E_K^+ , E_L^+ definidos por la ecuación (4).

\vec{H} , \vec{K} , \vec{L} son vectores de la red recíproca que satisfacen la ecuación (10), por tanto Ψ_3 es una invariante estructural. La primera vecindad, de acuerdo a 2.3, la constituyen las tres magnitudes $|E_{\vec{H}}^*|$, $|E_{\vec{K}}^*|$, $|E_{\vec{L}}^*|$.

Se asume que la estructura cristalina está constituida por N átomos en el grupo espacial P1 fijo. Se introducen tres números no negativos R_1 , R_2 , R_3 , definidos como

$$R_1 = |E_{\vec{H}}^*|, R_2 = |E_{\vec{K}}^*|, R_3 = |E_{\vec{L}}^*| \quad (13)$$

Un espacio cartesiano se puede interpretar como un conjunto de puntos definido cada uno por valores de números reales (x, y, z). En forma similar se define un espacio recíproco como un conjunto de valores ($\vec{h}, \vec{k}, \vec{l}$) de los vectores de la red recíproca $\vec{H}, \vec{K}, \vec{L}$.

Se supone finalmente que la variable aleatoria fundamental (primitiva) constituida por los valores ($\vec{h}, \vec{k}, \vec{l}$) está distribuida uniformemente en el espacio recíproco y que además se cumple la ecuación (10).

De esta forma la invariante estructural Ψ_3 , las fases $\Phi_{\vec{H}}^*$, $\Phi_{\vec{K}}^*$, $\Phi_{\vec{L}}^*$ y las magnitudes de los factores de estructura $|E_{\vec{H}}^*|$, $|E_{\vec{K}}^*|$, $|E_{\vec{L}}^*|$, como funciones (ecuaciones (5) y (7)), de la variable aleatoria primitiva son a su vez variables aleatorias y su probabilidad conjunta puede calcularse empleando procedimientos definidos en la teoría de probabilidades.

A partir de esta probabilidad conjunta se puede derivar la probabilidad condicional conjunta de las fases $\Phi_{\vec{H}}^*$, $\Phi_{\vec{K}}^*$, $\Phi_{\vec{L}}^*$ dado los valores R_1, R_2, R_3 o sea $P(\Phi_{\vec{H}}^*, \Phi_{\vec{K}}^*, \Phi_{\vec{L}}^* | R_1, R_2, R_3)$. Fijando luego los valores conocidos R_1, R_2, R_3 e integrando en relación a las fases desconocidas $\Phi_{\vec{H}}^*$, $\Phi_{\vec{K}}^*$, $\Phi_{\vec{L}}^*$, entre 0 y 2π se obtiene la probabilidad condicional $P(\Psi_3 | R_1, R_2, R_3)$, que define valores probables de la invariable de estructura Ψ_3 dados como conocidos los valores de R_1, R_2, R_3 que definen su primera vecindad.

Aplicando el procedimiento descrito, Hauptman deriva (17,18) la probabilidad condicional para Ψ_3 como:

$$P(\Psi_3 | R_1, R_2, R_3) \approx \frac{1}{K} \exp(A \cos \Psi_3) \quad (14)$$

$$A = \frac{2\sigma^1}{\sigma_2^{3/2}} R_1 R_2 R_3 \quad (15)$$

K es una constante de normalización y σ_n está definida por la ecuación (6).

El valor de A es positivo, por tanto $P(\Psi_3|R_1, R_2, R_3)$ posee un máximo único para $\Psi_3=0$. Este máximo será más pronunciado cuanto mayor sea el valor de A . Por tanto en los casos favorables que A sea grande ($A>3$ en el análisis de Hauptman) la expresión (14), provee un estimativo confiable de la invariante de estructura Ψ_3 ,

$$\Psi_3 \cong 0 \quad A \text{ es grande} \quad (16)$$

La probabilidad (14) sólo permite estimativos de Ψ_3 alrededor de su valor cero. El procedimiento descrito anteriormente puede aplicarse en general a cualquier invariante o semiinvariante de estructura de órdenes superiores Ψ_4, Ψ_5 , etc, con aproximaciones matemáticas más complejas, pero que permiten estimativos de los valores más probables de estas invariantes en el intervalo de $-\pi, \pi$.

Un análisis similar permite a su vez calcular $P(\Psi_3|R_1, R_2, R_3)$ para cualquier simetría. De esta forma se genera información sobre los valores más probables de las invariantes o semiinvariantes de estructura y se obtienen valores de las fases asociadas a los factores de estructura (ecuación 4), lográndose la caracterización del cristal en estudio.

El estimativo del triplete Ψ_3 , ecuación (14), resulta ser una de las ecuaciones fundamentales en los programas de cómputo utilizados por el Método Directo.

Invariantes y semiinvariantes de órdenes superiores juegan un papel importante particularmente para el análisis de estructuras complejas cuando la información de difracción es limitada en cantidad y calidad.

CONCLUSIONES

En este artículo se presenta la fundamentación cualitativa del Método Directo obviando en gran parte su alta complejidad matemática.

Los elementos centrales del Método Directo lo constituyen la derivación de las invariantes y semiinvariantes de estructura y su estimativo probabilístico que reduce las magnitudes de los factores de estructura a simples parámetros matemáticos.

La fundamentación matemática del Método Directo es, sin duda, una inmensa dificultad para un estudiante o cristalógrafo no matemático. Sin embargo, su discusión cualitativa permite una comprensión de la fundamentación conceptual que define los métodos cristalográficos más

importantes que en la actualidad se emplean en la elucidación de estructuras altamente complejas .

BIBLIOGRAFÍA

1. Stout, G. H.; Jensen, L. H., *X-Ray Structure Determination*, Collier-Macmillan Ltd., London., 1969.
2. Ladd, M. F. C.; Palmer, R. A. *Structure Determination by X Ray Crystallography*, Plenum Press, New York, 1985.
3. Hauptman, H.; Karle, J. *Acta Crystallogr.* 1956, 9-45.
4. Hauptman, H. *Chem Sc.* 1983, 92 (4,5). 291-321.
5. Hauptman, H. *Acta Crystallog.* 1977d, A33, 568.
6. Hauptman, H. *Science.* 1986, 233, 178-83.
7. Hauptman, H. *Physics Today.* 1989, 24-9.
8. Hauptman, H. *Acta Crystallogr.* 1976b, A32, 877.
9. Hauptman, H. *Acta Crystallogr.* 1977, A33, 553.
10. Hauptman, H. *Science.* 1993, 259, 1430-3.
11. *International Tables of X-ray Crystallography*, vol I, Birmingham, Kynoch press, England, 1962.
12. Hauptman, H.; Karle, J. *Solution of the phase problem.* A. C. A. monograph N 3 policrystal book service Pittsburg, 1953.
13. Hauptman, H. *Acta Crystallogr.* 1976a , A32, 877.
14. Hauptman, H.. *Acta Crystallogr.* 1977b, A33, 556.
15. Hauptman, H.; Karle, J. *Physics Rev.* 1950, 80, 244.
16. Wilson, A. J. C. *Acta Crystallogr.* 1949, 2, 318.
17. Hauptman, H. *Acta Crystallogr.* 1975a, A31, 671.
18. Hauptman, H. *Acta Crystallogr.* 1977c, A33, 565.